

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C04B 28/04, 18/14, C07D 401/14 // (C04B 28/04, 14:06, 18:14), 103:32	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/23046 (43) Date de publication internationale: 14 mai 1999 (14.05.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02339 (22) Date de dépôt international: 2 novembre 1998 (02.11.98) (30) Données relatives à la priorité: 97/13796 3 novembre 1997 (03.11.97) FR (71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): BOUYGUES [FR/FR]; 1, avenue Eugène Freyssinet, F-78190 Saint Quentin en Yvelines (FR). INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE [FR/FR]; 1 et 4, avenue du Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): NOIK, Christine [FR/FR]; 31, allée de la Capitainerie, F-78230 Le Pec (FR). RIVEREAU, Alain [FR/FR]; 8, rue Jean Le Coz, F-92500 Rueil Malmaison (FR). VERNET, Christian [FR/FR]; 45, rue de la Valée, F-78200 Jouy-Mauvoisin (FR). (74) Mandataire: SOCIETE DE PROTECTION DES INVENTIONS; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).		(81) Etats désignés: CA, NO, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: SLAG FOR CEMENTING A WELL, IN PARTICULAR AN OIL WELL (54) Titre: LAITIER DE CIMENTATION D'UN PUIT, NOTAMMENT D'UN PUIT PETROLIER (57) Abstract <p>The invention concerns oil well cementation, using a slag comprising a hydraulic binder, a microsilica, a mineral additive, a superplasticizer and water, in predetermined conditions of blending and percentage. The figure represents three compositions of the invention but which differ concerning the origin of the microsilica. The invention is useful in particular for cementing an oil well.</p> (57) Abrégé <p>On utilise un laitier qui comprend un liant hydraulique, une microsilice, un ajout minéral, un agent superplastifiant et de l'eau, dans des conditions définies de granulométrie et de pourcentage. L'invention s'applique notamment à la cimentation d'un puits pétrolier.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

1

LAITIER DE CIMENTATION D'UN Puits, NOTAMMENT D'UN Puits
PETROLIER

DESCRIPTION

Domaine technique

5 La présente invention concerne un laitier de cimentation d'un puits, notamment d'un puits d'exploration ou d'exploitation de gisements souterrains, tels les gisements d'hydrocarbures ou géothermiques.

10 Les cimentations de puits sont des opérations très spécifiques nécessitant l'injection d'un laitier de ciment à travers des tubes (casing ou tubing) par pompage à partir de la surface. Un des but premiers de ces opérations est de cimenter l'espace annulaire entre l'extérieur du tube de cuvelage et le trou foré. D'autres
15 opérations de cimentation, bien connues de l'homme du métier, peuvent également être concernées, par exemple les mises en place de bouchons ou des opérations de «squeeze». Le puits, espace intérieur et espace annulaire, est rempli par un fluide, généralement le
20 fluide de forage de la phase de forage précédente, ou par un fluide de composition proche. Le laitier de ciment doit être mis en place dans l'espace annulaire par circulation tout en chassant vers la surface le fluide annulaire d'origine. Les fonctions principales des
25 laitiers de ciment pétroliers sont notamment d'assurer une étanchéité de l'espace annulaire aux fluides contenus dans les roches, gaz, huile ou eau et de maintenir mécaniquement les tubes dans le trou foré. Pour cela, la caractéristique de résistance à la compression est
30 primordiale.

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

2

Compte tenu de la mise en place du laitier par circulation, le contrôle de la rhéologie est également très important, ainsi que la possibilité d'utiliser des additifs adaptés à des conditions particulières, par exemple des réducteurs de filtrat, des retardateurs ou accélérateurs de prise, des agents de dispersion, des antimousses, des allégeants ou des alourdissants.

État de la technique antérieure

Les formulations courantes d'un laitier de ciment pour cimentation de puits pétroliers comportent une quantité d'eau de l'ordre de 45% du poids du ciment, ce qui limite considérablement les propriétés mécaniques du laitier durci, notamment sa résistance à la compression.

On connaît d'autre part des formulations de ciment qui conduisent à des propriétés mécaniques très supérieures, comme décrit par exemple dans le brevet européen EP 0 518 777, mais qui ne conviennent pas comme laitier de cimentation de puits, ne serait-ce qu'en raison de leur proportion d'eau insuffisante.

Exposé de l'invention

Le problème se pose par conséquent de définir une composition optimisée de laitier dont la rhéologie convienne pour la cimentation d'un puits pétrolier ou analogue, qui comporte une quantité d'eau significativement inférieure à celle des laitiers préconisés jusqu'à présent pour cette application, et qui, après durcissement, présente des caractéristiques mécaniques très supérieures à celles des laitiers de cimentation de l'art antérieur.

Ces résultats sont obtenus, selon l'invention, avec un laitier qui comporte :

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

3

- un liant hydraulique du groupe constitué par les ciments Portland classe G (API), les ciments Portland classe H (API) et les autres liants hydrauliques à faible teneur en aluminates,
- 5 - une microsilice de granulométrie comprise dans la gamme 0,1 à 0,50 micromètres, à raison de 20 à 35% en poids par rapport au liant hydraulique.
- un ajout de particules moyennes, minéral et/ou organique, de granulométrie comprise dans la gamme
- 10 0,5-200 micromètres, à raison de 20 à 35% en poids par rapport au liant hydraulique, la quantité dudit ajout de particules moyennes étant inférieure ou égale à la quantité de microsilice,
- un agent superplastifiant et/ou fluidifiant
- 15 hydrosoluble en proportion comprise entre 1% et 3% en poids par rapport au liant hydraulique, et
- de l'eau en quantité au plus égale à 30% du poids du liant hydraulique.

De préférence, pour une composition donnée, la

20 quantité d'eau est légèrement supérieure à celle juste suffisante pour remplir les vides entre les grains de la composition, de façon à assurer la rhéologie indispensable.

Dans des modes de réalisation préférés, la

25 composition de laitier de l'invention présente encore une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

- Le liant hydraulique est un ciment Portland classe G.
- Le liant hydraulique est constitué de particules dont les grosseurs sont réparties dans la gamme
- 30 0,1-100 micromètres.
- Le liant hydraulique est constitué de particules dont les grosseurs sont réparties dans la gamme 10 à 50 micromètres.
- La microsilice est une fumée de silice provenant de
- 35 l'industrie du zirconium.

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

4

- La microsilice est présente à raison de 20-30% en poids par rapport au liant hydraulique.
- La microsilice est présente à raison de 20 à 25% en poids par rapport au liant hydraulique.
- 5 - La microsilice est constituée d'agglomérat de particules dont la grosseur moyenne est voisine de 3 micromètres.
- L'ajout de particules moyennes est un ajout organique de billes de matière plastique, par exemple de polystyrène.
- 10 - L'ajout de particules moyennes est un ajout minéral choisi parmi la silice, l'argile, les billes de verre, des sels métalliques, la baryte, l'hématite et l'ilménite.
- 15 - L'ajout de particules moyennes est un ajout minéral de particules siliceuses.
- L'ajout de particules moyennes est présent à raison de 20 à 30% en poids par rapport au liant hydraulique.
- L'ajout de particules moyennes est un ajout minéral de sable siliceux dont les particules ont des grosseurs réparties dans la gamme 5-200 micromètres.
- 20 - L'ajout de particules moyennes est un ajout minéral de sable siliceux dont les particules ont une grosseur moyenne voisine de 50 micromètres.
- 25 - L'ajout de particules moyennes est un ajout minéral de quartz broyé.
- L'agent hydrosoluble est composé de polymère ou de copolymère fortement ionisé dérivé de fonctions sulfonées et/ou de phosphate, phosphonate, carboxylate.
- 30 - L'agent hydrosoluble est un agent du groupe constitué par le naphthalène sulfonate, le lignosulfate, la mélanine et analogues.
- L'agent hydrosoluble est un fluidifiant contenant des fonctions sulfonées ou phosphatées.
- 35 - La quantité d'eau est de préférence comprise dans la

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

5

gamme 20-30% du poids du liant hydraulique.

Brève description des dessins

On décrira ci-après des exemples de réalisation de l'invention et des essais comparatifs, en référence aux figures du dessin joint.

- La figure 1 montre les courbes de contraintes τ - cisaillement γ à 80°C de trois formulations de laitier qui diffèrent par la microsilice utilisée ;
- la figure 2 montre les courbes de contraintes τ - cisaillement γ à 80°C pour deux formulations de laitier qui diffèrent par la nature du fluidifiant utilisé ;
- la figure 3 montre les courbes de contraintes τ - cisaillement γ à 20°C pour cinq formulations de laitier de granulométries différentes, et
- la figure 4 montre les courbes de contraintes τ - cisaillement γ à 20°C pour deux formulations de laitier différant notamment par leur teneur en eau.

Exposé détaillé des modes de réalisation

Dans les exemples suivants, on a utilisé un ciment Portland correspondant aux normes pétrolières Classe G. La poudre de ciment, d'une étendue granulométrique très large (entre 0,1 et 100 μm) ayant une valeur D50 d'environ 14 μm et une surface spécifique BET d'environ 1 m^2/g , a des grains de formes anguleuses très variées.

La valeur D50 représente la taille de particule en dessous de laquelle 50 % des particules ont une dimension inférieure à cette valeur D50.

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

6

La silice, utilisée comme ajout minéral de particules moyennes, est sous forme de quartz broyé et est composée majoritairement d'oxyde de silicium, de traces d'aluminium, de fer et de potassium. Les grains, très anguleux, ont une étendue granulaire comprise entre 0,5 et 200 μm , de préférence entre 1 et 150 μm , une valeur D50 d'environ 42 μm , et une surface spécifique mesurée par BET de 0,46 m^2/g .

La microsilice employée (microsilice a) est de structure est de structure amorphe, la taille des agglomérats constituant la poudre varie de 1 à 50 μm . L'observation au microscope électronique à balayage montre que les grains de poudres sont constitués d'associations de particules élémentaires sphériques (0,1 à 2 μm). Ces particules sont des microsphères amorphes de densité proche de 2,2. La valeur de D50 est de 3 μm .

Enfin, le superplastifiant est le fluidifiant D80 (Dowell) qui est un polynaphtalène sulfonate de sodium contenant 40 % en masse de matière sèche et 60 % d'eau. Ce polymère permet de fluidifier le mélange et de diminuer la quantité d'eau utilisée pour une même viscosité. Il agit également comme retardateur de prise.

Ainsi, les valeurs D50 du ciment, des particules moyennes du type silice et de la microsilice sont respectivement 14, 42 et 3 μm . Il est clair que les trois produits granulaires utilisés (ciment, ajout et microsilice) ont des tailles de particules qui se répartissent relativement entre elles d'une façon spécifique compte tenu de la valeur de leur D50. On ne sortira pas de l'invention si l'on utilise d'autres particules équivalentes en taille et en fonction.

EXEMPLE I : Influence de la provenance de la microsilice

35

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

7

On formule des composition de laitier avec les trois microsilices différentes du tableau 1 ci après.

TABLEAU 1

5

microsilice	a	b	c
Provenance industrielle	Industrie du Zirconium	Industrie du silicium	Industrie du silicium
Surface spécifique (BET)	12-13 m ² /g	10-11 m ² /g	17 m ² /g
Taille et forme des grains	agglomérats (particules élémentaires de 0,1-2µm)	grains 0,5-2µm	petits grains 0,02-0,5µm

Ces microsilices sont incorporées à la formulation suivante (% en poids par rapport au ciment) :

- 10 - ciment Portland classe G : 100
 - silice (quartz broyé) : 20
 - fluidifiant D80 (Dowell) : 1,8
 - Eau totale : 27
 - microsilice: 24

- 15 Formulation A: avec microsilice a
 Formulation B: avec microsilice b
 Formulation C: avec microsilice c

20 Les propriétés rhéologiques sont apparentes sur la figure 1.

La viscosité la plus favorable suivant les critères issus des opérations de cimentation sur puits est obtenue avec la microsilice a.

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

8

Critère de rhéologie pour un ciment pétrolier:
Pour une loi d'écoulement de type Oswald ($\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$) avec
K proche de 0.5 et n proche de 1, la densité équivalente
en circulation (ECD) reste inférieure à la valeur de
5 0,5 admise par la profession.

La densité équivalente en circulation (ECD) est
définie telle que la pression que subit la formation lors
de la mise en place du laitier de ciment reste inférieure
à la pression de fracturation du réservoir.

10 Les temps de pompabilité, définis comme le temps
nécessaire pour la mise en place du laitier de ciment
dans le puits avec un minimum de 2 heures, sont donnés
dans le tableau 2 ci-après donne pour les 3 formulations,
A, B, C.

15

TABLEAU 2

Formulation	A	B	C
Temps	120 min.	90 min.	48 min.

La formulation A est donc la plus performante.

20

EXEMPLE II : Choix du fluidifiant par rapport à la
microsilice.

25 On prépare les formulations suivantes exprimées en % en
poids par rapport au ciment :

- ciment Portland classe G: 100
- silice (comme dans l'exemple 1) : 20
- fluidifiant : 1,8
- 30 - eau totale : 27
- microsilice a : 24

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

9

Formulation A: fluidifiant D80 polynaphtalène sulfonate

Formulation B: fluidifiant Styrène acrylate

La viscosité est plus favorable avec le
5 fluidifiant de la formulation A (fig. 2).

Le comportement de la formulation B est dû à des interactions spécifiques entre le fluidifiant fonctions acrylates et la microsilice provenant de l'industrie du zirconium. Il est donc préférable de formuler avec ce
10 type de microsilice des fluidifiants contenant des fonctions sulfonés ou phosphatés et d'éviter les fonctions acrylate.

EXEMPLE III : Optimisation du pourcentage en particules
15 par rapport à des critères d'écoulement et de perte de
charge pour la cimentation de puits.

—
Le danger principal lors de la mise en place du laitier de ciment est la génération de pressions
20 supérieures aux pressions de fracturation des roches traversées au cours du forage. Les pressions générées par l'injection de fluides en particulier de ciment au travers de la complétion d'un puits sont dues aux frottements. Pour ce type d'opération, un facteur
25 important est le contrôle de l'écoulement du laitier de ciment et donc la connaissance de son comportement rhéologique. A partir d'un choix particulier de paramètres opérationnels, on déduit les pertes de charges et de pressions acceptables en tenant compte de la
30 rhéologie du laitier de ciment.

Le choix de la composition se fait par optimisation de la rhéologie à partir d'une certaine quantité d'eau fixée.

On prépare les formulations suivantes exprimées
35 en % par rapport au ciment :

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

10

- Ciment Portland classe G : 100
- Silice (comme dans l'exemple 1)
- Fluidifiant (comme dans l'exemple 1) : 1,8
- Eau totale : 27
- 5 - Microsilice a :

Formulation A : Microsilice a à 24% et silice à 20%

Formulation B1 : Microsilice a à 30% et silice à 20%

Formulation B2 : Microsilice a à 35% et silice à 20%

10 Formulation C1 : Microsilice a à 24% et silice à 40%

Formulation C2 : Microsilice a à 24% et silice à 60%

Ces formulations ont fourni les résultats représentés sur la figure 3.

15

Optimisation des particules fines : (A) en comparaison avec (B1) et (B2).

Plus la quantité de fines augmente, plus les particules peuvent s'écouler par un effet similaire à un roulement à
20 billes et donc plus le laitier est fluide. Une limite en amélioration de viscosité est atteinte si on compare les courbes d'écoulement B1 et B2. Un pourcentage optimal de fines, entre 20 et 35 %, est ainsi déterminé.

25 Optimisation des particules moyennes: (A) en comparaison avec (C1) et (C2).

De même, le pourcentage relatif de particules moyennes par rapport à des particules fines est déterminé si on compare les courbes d'écoulement C1 et C2 par rapport à
30 celle de A.

Les formulations C1 et C2 contiennent plus de particules moyennes par rapport aux particules fines (microsilice), et présentent alors une rhéologie (courbes C1 et C2 de la figure 3) supérieure aux formulations B1-
35 B2, A, qui toutes trois ont une quantité de particules moyennes inférieure à celle des particules fines. Les

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

11

laitiers de ciment ayant une rhéologie comparable à celle de C1 ou C2, conviennent mal, ou même pas à la cimentation de puits pétroliers.

En effet, cela est confirmé par un autre essai sur des formulations avec les quantités de silice et de microsilice rassemblées dans le tableau 3 ci-dessous. Les résultats de ces essais (τ en (Pa)) sont également donnés dans le tableau 3.

10

TABLEAU 3

	τ (Pa)			
Microsilice	20 %	25 %	30 %	35 %
Silice 20 %	87	110	120	120
Silice 60 %	267	255	257	257

τ (Pa) représente les valeurs e contraintes mesurées pour un cisaillement donné de 100 s^{-1} . Les formulation présentant des valeurs de contraintes inférieures à 130 Pa sont obtenues pour des rapports microsilice/silice au plus égal à 1.

Dans le cas du taux relativement important de 35 % de microsilice, un essai donne, pour 35 % de particules moyennes, une valeur de contrainte de l'ordre de 130 Pa qui représente une rhéologie parfois acceptable, mais généralement limite.

Pour les formulation contenant 60 % de silice et entre 20 à 35 % de microsilice, les contraintes de cisaillement sont trop importantes pour l'application présente.

Pour une quantité de fines de l'ordre de 24%, une quantité en poids de particules moyennes de 20 % donne une bonne rhéologie pour une géométrie de puits

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

12

classique.

De plus, la formulation A qui contient de l'eau dans un rapport eau sur ciment de 0,27 a une résistance à la compression 3,5 fois supérieure à une formulation classique de ciment pour puits qui contient de l'eau dans un rapport eau sur ciment supérieur à 0,4.

EXEMPLE IV : Comparaison des propriétés d'une formulation de laitier de ciment classique avec une formulation selon la présente invention.

Les propriétés principales demandées pour un ciment pétrolier sont listées ci-dessous. Une comparaison systématique est réalisée entre la formulation de l'invention A et un ciment pétrolier (B) classique.

Formulation A exprimée en % par rapport au ciment

- ciment (comme dans l'exemple 1): 100
- Silice (comme dans l'exemple 1): 20
- fluidifiant D 80 (comme dans l'exemple 1) : 1,8
- Eau totale : 27
- microsilice a : 24
- Retardateur D 121 (Dowell): 0,8

Formulation B exprimée en % par rapport au ciment

- ciment (comme dans l'exemple 1): 100
- Silice S8 (Sifrac) :40
- Filler Microblock (Halliburton): 14,3
- Réducteur de filtrat Halad 361 A (Halliburton): 8,5
- Dispersant: CFR3 (Halliburton): 0,25
- Retardateur HR 15 (Halliburton) :0,7
- Eau totale :44%

La figure 4 montre une courbe de viscosité plus faible pour la formulation (A), ce qui limite d'autant plus les pertes de charges dans le puits.

La résistance à la compression, le temps de

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

13

pompabilité, c'est à dire le temps nécessaire à la mise en place du laitier dans le puits et à la solidification du laitier, et la densité optimisée pour contrôler la pression lors de la mise en place en partielle dans les cas de puits chaud et profond, sont rapportés dans le tableau 4 ci-après. Ce tableau confirme la performance du laitier de ciment à base d'une formulation A notamment pour la cimentation de puits chaud et profond.

10

TABLEAU 4

	Résistance à la compression (Mpa)	Temps de pompabilité à 120°C	Densité
Formulation A	35	-	1,9
Formulation B	172	6h40	2,3

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

14

REVENDICATIONS

- 1/ Laitier de cimentation pour la cimentation d'un puits,
5 notamment d'un puits pétrolier, caractérisé en ce qu'il comprend :
- au moins un liant hydraulique du groupe constitué par les ciments Portland classe G (API), les ciments Portland classe H (API) et les autres liants hydrauliques à faible teneur en aluminates,
10
 - une microsilice de granulométrie comprise dans la gamme 0,1 à 50 micromètres, à raison de 20 à 35% en poids par rapport au liant hydraulique.
 - un ajout de particules moyennes, minéral et/ou organique, de granulométrie comprise dans la gamme 0,5-200 micromètres à raison de 20 à 35% en poids par rapport au liant hydraulique, la quantité dudit ajout de particules moyennes étant inférieure ou égale à la
15
- 20 - un agent superplastifiant et/ou fluidifiant hydrosoluble en proportion comprise entre 1% et 3% en poids par rapport au liant hydraulique, et
- de l'eau en quantité au plus égale à 30% du poids du liant hydraulique.
- 25 2/ Laitier selon la revendication 1, dont le liant hydraulique est un ciment Portland classe G.
- 3/ Laitier selon la revendication 1 ou 2, dont le liant hydraulique est constitué de particules dont les grosseurs sont réparties dans la gamme
30 0,1-100 micromètres.
- 4/ Laitier selon la revendication 3, dont le liant hydraulique est constitué de particules dont les grosseurs sont réparties dans la gamme 10-50 micromètres.
- 5/ Laitier selon l'une des revendications 1 à 4, dont la

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

15

microsilice est une fumée de silice provenant de l'industrie du zirconium.

5 6/ Laitier selon l'une des revendications précédentes dont la microsilice est présente à raison de 20-30% en poids par rapport au liant hydraulique.

7/ Laitier selon l'une des revendications précédentes dont la microsilice est présente à raison de 20 à 25% en poids par rapport au liant hydraulique.

10 8/ Laitier selon l'une des revendications précédentes dont la microsilice est constituée d'agglomérat et de particules dont la grosseur moyenne est voisine de 3 micromètres.

15 9/ Laitier selon l'une quelconque des revendications précédentes dont l'ajout de particules moyennes est un ajout organique de billes de matière plastique.

10/ Laitier selon la revendication 9 dans lequel la matière plastique est le polystyrène.

20 11/ Laitier selon l'une des revendications 1 à 8 dont l'ajout de particules moyennes est un ajout minéral choisi parmi la silice, l'argile, les billes de verre, des sels métalliques, la baryte, l'hématite et l'ilménite.

25 12/ Laitier selon l'une des revendications 1 à 8 dont l'ajout de particules moyennes est un ajout minéral de particules siliceuses.

13/ Laitier selon l'une des revendications précédentes dont l'ajout de particules moyennes est présent à raison de 20 à 30% en poids par rapport au liant hydraulique.

30 14/ Laitier selon l'une des revendications 1 à 8, 12 et 13 dont l'ajout de particules moyennes est un ajout minéral de sable siliceux dont les particules ont des grosseurs réparties dans la gamme 5-200 micromètres.

15/ Laitier selon l'une des revendications 1 à 8 et 12 à 14 dont l'ajout de particules moyennes est un ajout

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

16

minéral de sable siliceux dont les particules ont une grosseur moyenne voisine de 50 micromètres.

5 16/ Laitier selon l'une des revendications 1 à 8 et 12 à 14 dont l'ajout de particules moyennes est un ajout minéral de quartz broyé.

17/ Laitier selon l'une des revendications précédentes dont l'agent hydrosoluble est composé de polymère ou de copolymère fortement ionisé dérivé de fonctions sulfonées et/ou de phosphate, phosphonate, carboxylate.

10 18/ Laitier selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dont l'agent hydrosoluble est un agent du groupe constitué par le naphthalène sulfonate, le lignosulfate, la mélanine et analogues.

15 19/ Laitier selon l'une des revendications précédentes dont l'agent hydrosoluble est un fluidifiant contenant des fonctions sulfonées ou phosphatées.

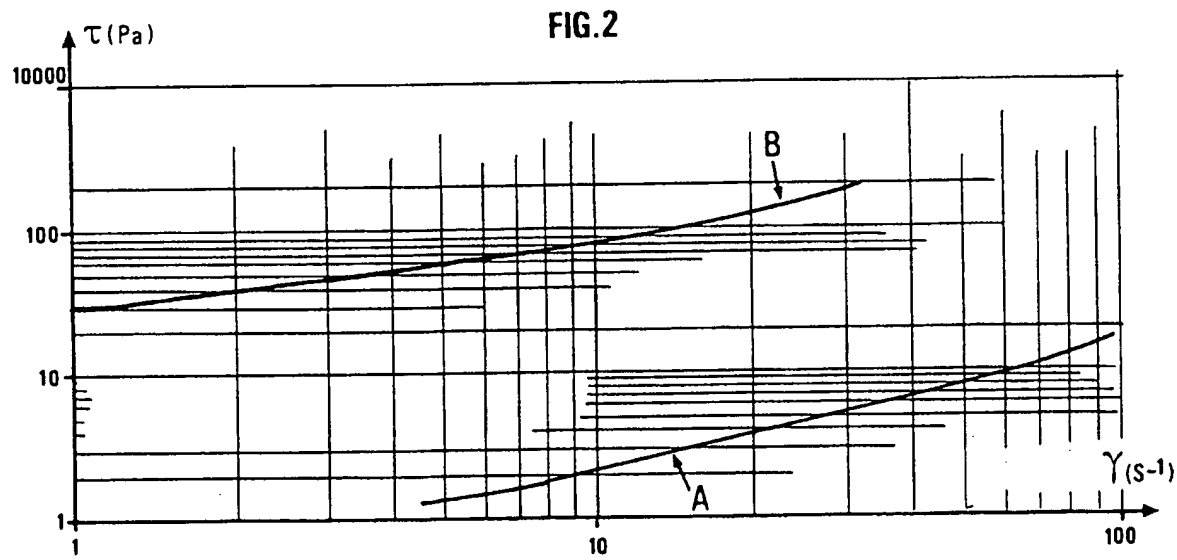
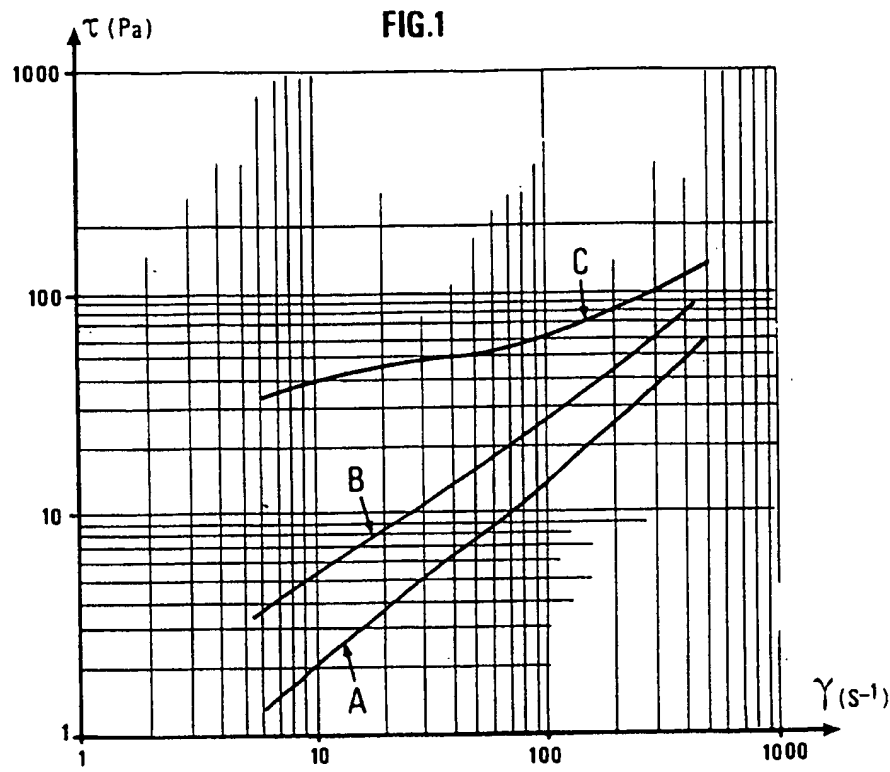
20/ Laitier selon l'une des revendications précédentes dont la quantité d'eau est comprise dans la gamme 20-30% du poids du liant hydraulique.

20

WO 99/23046

PCT/FR98/02339

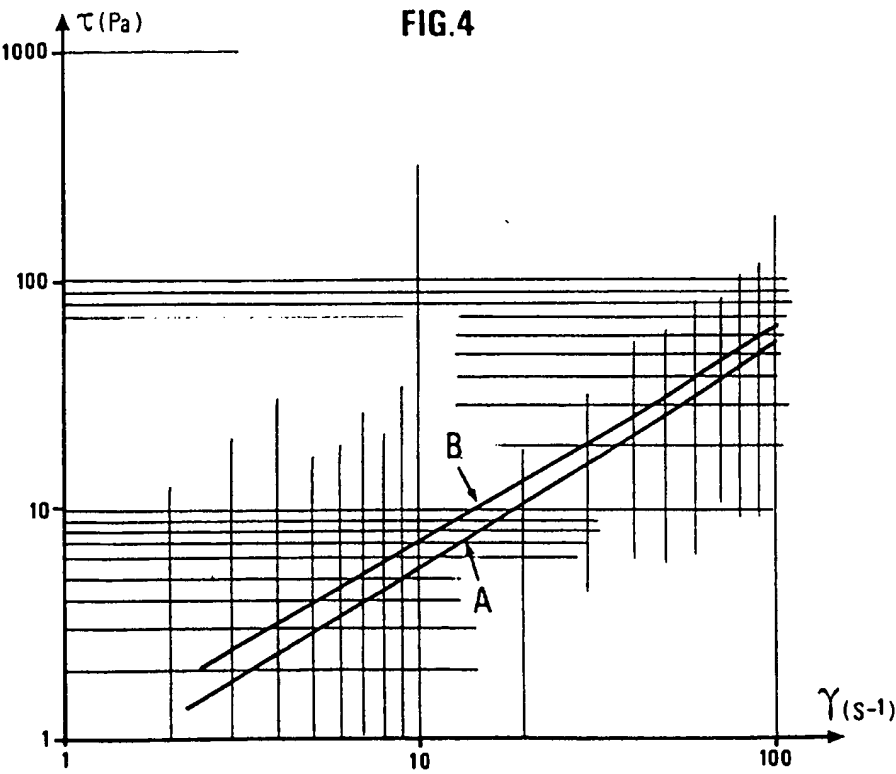
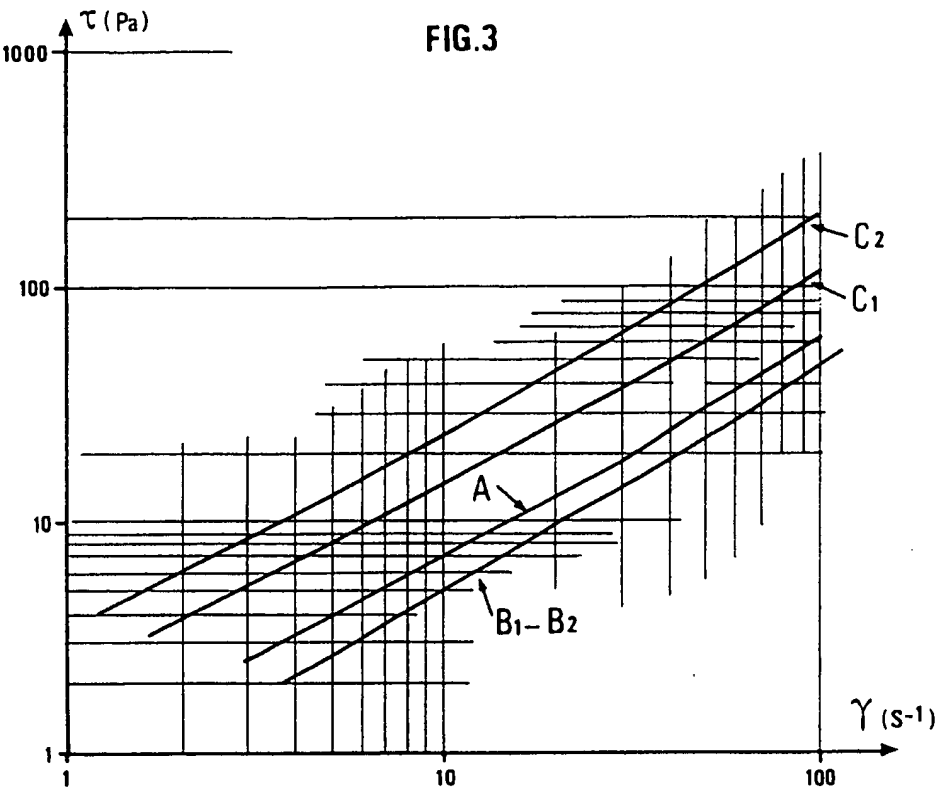
1/2



WO 99/23046

2/2

PCT/FR98/02339



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/02339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C04B28/04 C04B18/14 C07D401/14 //(C04B28/04, 14:06, 18:14),
C04B103:32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90 11977 A (NORSKE STATS OLJESELSKAP) 18 October 1990	1-3, 6, 7, 11-14, 17-19 20
A	see claims; example 2 ---	
A	US 4 501 830 A (MILLER RICHARD ET AL) 26 February 1985 see column 1, line 29 - column 2, line 44 see column 3, line 27 - line 51 ---	1, 12, 14, 16-20
A	US 4 935 060 A (DINGSOYR ELDAR O) 19 June 1990 see column 3, line 7 - column 4, line 21; example 1; table I --- -/--	1, 2, 6, 11, 12, 16-19



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 January 1999

Date of mailing of the international search report

27/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No

PCT/FR 98/02339

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 531 823 A (BRETON DANNYS) 2 July 1996 see claims ---	1, 11, 12, 14-19
A	DILLENBECK R L ET AL: "THE EFFECT OF MICROSILICA ON THE THERMAL STABILITY OF LIGHTWEIGHT CEMENT SYSTEMS" ANNUAL SPE/CIM PETROL SOC. HORIZ. WELLS CONFERENCE, no. 116, 1990, pages 1-5, XP002044825 ---	1
A	EP 0 518 777 A (BOUYGUES SA) 16 December 1992 cited in the application see the whole document ---	1, 5-7, 17-20
A	NELSON E B: "PORTLAND CEMENTS CHARACTERIZED, EVALUATED" OIL AND GAS JOURNAL, vol. 81, no. 5, 7 February 1983, pages 73-77, XP000142872 see page 75; table 1 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/FR 98/02339

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9011977 A	18-10-1990	AT 107612 T AU 627871 B AU 5415590 A CA 2050594 A,C DE 69010196 D DK 467921 T EP 0467921 A RU 2078741 C	15-07-1994 03-09-1992 05-11-1990 11-10-1990 28-07-1994 01-08-1994 29-01-1992 10-05-1997
US 4501830 A	26-02-1985	NONE	
US 4935060 A	19-06-1990	GB 2212489 A,B HK 7893 A MX 170558 B	26-07-1989 12-02-1993 31-08-1993
US 5531823 A	02-07-1996	AU 4294296 A CA 2207915 A WO 9624564 A	27-08-1996 15-08-1996 15-08-1996
EP 0518777 A	16-12-1992	FR 2677640 A DE 69214522 D DE 69214522 T DK 518777 T ES 2093228 T	18-12-1992 21-11-1996 20-03-1997 17-02-1997 16-12-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de internationale No

PCT/FR 98/02339

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C04B28/04 C04B18/14 C07D401/14 //(C04B28/04,14:06,18:14),
C04B103:32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 90 11977 A (NORSKE STATS OLJESELSKAP) 18 octobre 1990	1-3,6,7, 11-14, 17-19 20
A	voir revendications; exemple 2 ---	
A	US 4 501 830 A (MILLER RICHARD ET AL) 26 février 1985 voir colonne 1, ligne 29 - colonne 2, ligne 44 voir colonne 3, ligne 27 - ligne 51 ---	1,12,14, 16-20
A	US 4 935 060 A (DINGSOYR ELDAR O) 19 juin 1990 voir colonne 3, ligne 7 - colonne 4, ligne 21; exemple 1; tableau I --- -/--	1,2,6, 11,12, 16-19



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 janvier 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/01/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Theodoridou, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De de Internationale No

PCT/FR 98/02339

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 531 823 A (BRETON DANNYS) 2 juillet 1996 voir revendications ---	1, 11, 12, 14-19
A	DILLENBECK R L ET AL: "THE EFFECT OF MICROSILICA ON THE THERMAL STABILITY OF LIGHTWEIGHT CEMENT SYSTEMS" ANNUAL SPE/CIM PETROL SOC. HORIZ. WELLS CONFERENCE, no. 116, 1990, pages 1-5, XP002044825 ---	1
A	EP 0 518 777 A (BOUYGUES SA) 16 décembre 1992 cité dans la demande voir le document en entier ---	1, 5-7, 17-20
A	NELSON E B: "PORTLAND CEMENTS CHARACTERIZED, EVALUATED" OIL AND GAS JOURNAL, vol. 81, no. 5, 7 février 1983, pages 73-77, XP000142872 voir page 75; tableau 1 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de internationale No

PCT/FR 98/02339

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9011977 A	18-10-1990	AT 107612 T	15-07-1994
		AU 627871 B	03-09-1992
		AU 5415590 A	05-11-1990
		CA 2050594 A,C	11-10-1990
		DE 69010196 D	28-07-1994
		DK 467921 T	01-08-1994
		EP 0467921 A	29-01-1992
		RU 2078741 C	10-05-1997
US 4501830 A	26-02-1985	AUCUN	
US 4935060 A	19-06-1990	GB 2212489 A,B	26-07-1989
		HK 7893 A	12-02-1993
		MX 170558 B	31-08-1993
US 5531823 A	02-07-1996	AU 4294296 A	27-08-1996
		CA 2207915 A	15-08-1996
		WO 9624564 A	15-08-1996
EP 0518777 A	16-12-1992	FR 2677640 A	18-12-1992
		DE 69214522 D	21-11-1996
		DE 69214522 T	20-03-1997
		DK 518777 T	17-02-1997
		ES 2093228 T	16-12-1996